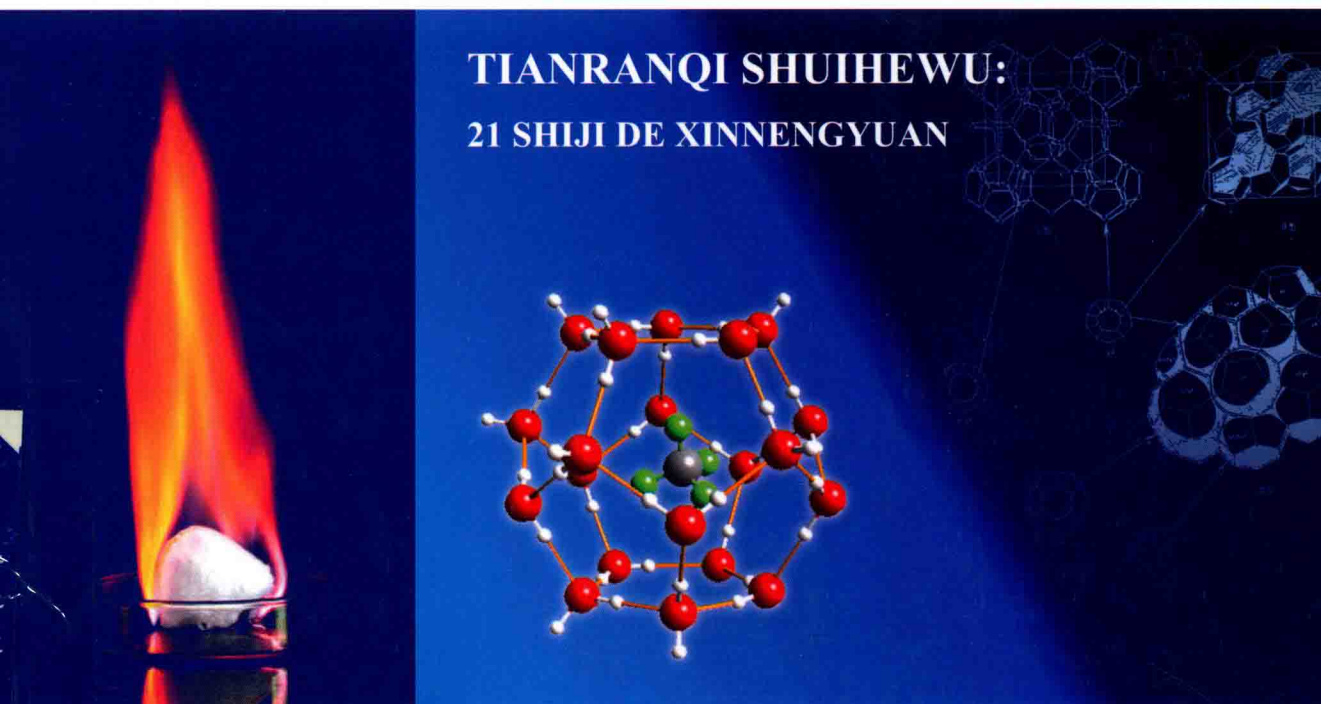


天然气水合物： 21世纪的新能源

刘玉山 祝有海 吴必豪 编著



TIANRANQI SHUIHEWU:
21 SHIJI DE XINNENGYUAN



海洋出版社

天然气水合物：21 世纪的新能源

刘玉山 祝有海 吴必豪 编著

海洋出版社

2017 年·北京

内容简介

本书系统阐述了作为 21 世纪新能源的天然气水合物的基本物理化学性质、晶体结构、生成条件、全球分布状况以及水合物矿藏勘探开采的技术方法；重点讨论了天然气水合物形成的相平衡和热力学基础；以最新资料为依据，综合分析了国内外天然气水合物重点成矿区的地质构造、成矿机制和找矿方向。本书可作为石油天然气及海洋和大陆天然气水合物矿产与环境专业研究的参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

天然气水合物：21 世纪的新能源 / 刘玉山，祝有海，
吴必豪编著. — 北京：海洋出版社，2017.4
ISBN 978 - 7 - 5027 - 9782 - 9

I. ①天… II. ①刘… ②祝… ③吴… III. ①天然气
水合物 - 研究 IV. ①P618.13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 098765 号

责任编辑：杨传霞 林峰竹

责任印制：赵麟苏

海洋出版社 出版发行

<http://www.oceanpress.com.cn>

北京市海淀区大慧寺路 8 号 邮编：100081

北京朝阳印刷厂有限责任公司印刷 新华书店北京发行所经销

2017 年 4 月第 1 版 2017 年 4 月第 1 次印刷

开本：787mm × 1092mm 1/16 印张：24.5

字数：435 千字 定价：149.00 元

发行部：62132549 邮购部：68038093 总编室：62114335

海洋版图书印、装错误可随时退换



序 言

随着社会和工业的发展，世界对能源资源的需求不断增长，传统的煤炭和石油天然气资源预计在四五十年之后逐渐枯竭。在这种形势下，寻求和开发新的替代能源就成了必由之路。近30年来，许多国家已把目光投向一种新型的、更清洁的能源矿产——天然气水合物。由于天然气水合物分布广、规模大、能量密度高，目前已经成为一种备受政府、科技界和企业重视的新能源资源。

天然气水合物是一种自然产出的由甲烷为主的烃类气体和水构成的晶体化合物，呈冰雪状，化学上属于“笼形包合物”(clathrate)，生成和赋存于低温($0 \sim 10^{\circ}\text{C}$)、高压(10 MPa)环境中，可以像固体酒精一样燃烧，俗称可燃冰。天然气水合物是一种高效的能源资源， 1 m^3 天然气水合物在标准状态下分解可释放 $160 \sim 180 \text{ m}^3$ 甲烷气体，其能量密度是煤炭或碳质页岩的10倍、常规天然气的2倍，因此被认为是“凝固的天然气”。而且，它燃烧排放的二氧化碳气体较少，温室效应低于天然气，是一种比较清洁的新能源。

天然气水合物在全球有着广泛的分布，主要生成于两类地质环境中，一类是水深大于300 m的大洋海底和内陆湖、海底的沉积物中，另一类为大陆永久冻土带。



在全球，迄今已发现的天然气水合物赋存地达 220 余处，其中经钻探取样确证的有 40 余处，由物探化探和地质研究等间接证据推断的有 170 余处。它们中的大部分分布赋存于世界各大洋的海底，大陆上的天然气水合物仅占总量的 10% 或略少。但陆上的天然气水合物更易于开发利用，被认为是新能源矿产的一个重要部分。全球天然气水合物的资源总量非常巨大，保守估计约为 $n \times 10^{15} \text{m}^3$ （几个千万亿立方米）。Boswell 等（2011）经估算认为，全球可开采的资源级天然气水合物的蕴藏总量约为 $3 \times 10^{14} \text{m}^3$ ，是全球天然气总储量（6621 万亿立方英尺）的 1.56 倍、全世界年消耗天然气量的 100 倍。对陆上和海底天然气水合物进行试验性开采早已开始，技术上也逐渐成熟，天然气水合物新能源时代的到来将为期不远。

中国天然气水合物的勘查研究起步较晚，但发展迅速。从 20 世纪 80 年代中后期开始，中国地质科学院兰州分院图书馆、中国地质科学院矿产资源研究所等单位就开始追踪、收集天然气水合物可望作为未来能源的信息和资料；同时注意到或长期支持这一新进展的还有郭天明、涂光炽、李庭栋、陈毓川、汪集旸、金庆焕、杜乐天等专家学者。中国地质科学院矿产资源研究所还派人员到国外进行考察，聘请国外专家来华讲学，开始有计划地培养人才。从 1995 年起，在大洋开发协会、国土资源部和国家“863”计划的支持下，中国地质科学院矿产资源研究所先后与广州海洋地质调查局、中国地质矿产信息研究院、中国科学院地质与地球物理研究所协作承担了西太平洋和中国近海天然气水合物找矿远景、探查关键技术课题的研究。从 1999 年起，中国开始大规模进入了天然气水合物勘查研究阶



段。中国地质调查局先是在西沙海槽盆地组织了试验性的调查和初步评价,首获地震地球物理和地球化学异常的标志,初步确认了广州海洋地质调查局等国内调查研究单位的实力,为以后的大规模调查做好了技术和组织的准备。2002年开始启动了我国天然气水合物资源调查与评价的专项工作。中国地质调查局继续承担该项任务,制定了战略方向,组织了国内外的广泛协作,明确广州海洋地质调查局和油气资源调查中心分别为实施海上和陆上作业的主要单位。在海洋和陆上冻土带的艰苦环境中,经过多年不懈的努力,终于在2007年和2008年在南海北部和青藏高原先后钻取到了海洋型和冻土带的天然气水合物。之后,广州海洋地质调查局又于2013年在南海北坡组织了新一轮的大型钻探调查,在珠江口外探明了具有一定规模的高饱和度天然气水合物的储藏;在青藏高原冻土带也陆续发现了层状天然气水合物的赋存和天然气的井喷,海陆两地都取得了重要进展。

天然气水合物除了作为巨大的极有前景的新能源资源外,对人类社会还具有多方面的重要意义。由于天然气水合物是高度浓缩的化合物,它非常适用于天然气的运输和贮存,还可用于工业中天然气的分离加工和提纯。另外,在低温环境油气管道的运输过程中经常发生水合物堵塞,可以通过添加助溶剂使之分解,予以解决。天然气水合物对气候环境的影响方面,也存在诸多亟待解决的问题,一是在海底水合物分布区或深水油气区的钻探、开发过程中有可能发生天然气水合物的分解,引起气体的大规模渗漏、喷发甚或爆炸,导致海底的不稳定和工程的损坏;二是海洋温度升高,天然气水合物分解可引发海底



滑坡、坍塌，甚至引起全球气候变化和改变生态平衡；三是在地球的南、北极和火星以及其他一些行星、卫星上，都曾分别有不同气体组成的气体水合物或液态冰、液态水的存在；四是在火山、地震和雾霾等地质和自然事件中，也可能存在有天然气水合物的生成并因此伴生各种自然灾害。可以看出，天然气水合物与生态环境的关系极其密切，它们可以发生于地球的各个角落以及外层空间。这在未来的科技发展中将是一个重大的科学课题。

为促进我国天然气水合物的勘探和开发，从2008年起，作者在中国地质科学院“陆域冻土带天然气水合物资源调查与评价”项目的支持下，开始追踪、收集和编纂国内外有关天然气水合物领域的信息和资料，特别是2010年后新勘探的天然气水合物矿床特征及其开采在方法技术方面的最新成果。历经6~7年的努力最终形成本专著。

本书的研究重点包括下列三方面：一是比较系统地论述了气体水合物的物理化学、热力学和相平衡理论，以期为海洋、大陆永久冻土带、极地的能源探测和环境研究提供必要的科学基础；二是从构造地质、地球物理、地球化学出发，综合研究国内外天然气水合物重点区的分布规律和典型矿床的形成机制，以期促进我国天然气水合物资源的勘测研究；三是阐述了天然气水合物矿床，特别是可作能源资源开发的高饱和度天然气水合物矿床的勘探、评价和开采的技术方法，以及与天然气水合物相关的环境问题。

本书是集体劳动的成果。在成书过程中，得到了中国地质调查局基础部和中国地质科学院、矿产资源研究所领导的关心



和支持。除编著者外，很多同事和专家参与了资料的收集、认真修改、校正和编辑成书工作，如王继平、宋彭生、杨慧宁、沈桂梅等；谢锡林、杨庆越等协助进行了图件的绘制，在此一并致谢。由于编著者知识水平的限制，书中难免存在疏漏和错误之处，敬请读者不吝指教。

作 者

2016 年 10 月



目 录

第一篇 气体水合物的物理化学基础

第 1 章 气体水合物的发现和研究简史	3
1.1 气体水合物的发现和实验室研究的历程	3
1.1.1 气体水合物的发现及早期的探索	3
1.1.2 早期探索阶段发现和研究气体水合物的大事记 (1810—1925 年) ...	4
1.2 “人造天然气水合物”的出现推动基础研究	5
1.2.1 气体水合物形成和相平衡研究	6
1.2.2 气体水合物晶体结构的研究	8
1.3 自然产出的天然气水合物的发现及勘探开发研究	9
1.3.1 自然产出的天然气水合物在西伯利亚的发现	9
1.3.2 天然气水合物调查和钻探的快速发展	10
1.3.3 1998 年起,对天然气水合物的研究进入开发利用阶段	11
1.4 天然气水合物进入了开采新阶段	12
1.5 面向未来的研究	14
1.5.1 科学开采天然气水合物的方法和技术的研究	14
1.5.2 天然气水合物开采的安全及防护研究	14
1.5.3 与天然气水合物有关的环境保护研究	15
参考文献	15
第 2 章 气体水合物的晶体结构	17
2.1 气体水合物的概念和笼形结构	17
2.1.1 气体水合物的定义	17
2.1.2 气体水合物的笼形结构	19
2.2 天然气水合物的晶体结构	27
2.2.1 天然气水合物的 3 种晶体结构	28



2.2.2	I型天然气水合物的晶体结构	30
2.2.3	II型天然气水合物的晶体结构	32
2.2.4	H型天然气水合物的结构	34
参考文献		36
第3章 气体水合物的物理化学性质		38
3.1	气体水合物的物理性质	38
3.1.1	气体水合物的晶体特征、矿物和物理性质	39
3.1.2	气体水合物的力学性质	41
3.1.3	气体水合物的热学性质	42
3.2	气体水合物的化学性质	44
3.2.1	气体水合物的化学式	44
3.2.2	气体水合物的含气率	45
3.2.3	天然气水合物的气体成分	46
3.2.4	天然气水合物的同位素成分	49
3.2.5	气体组分与天然气水合物结构类型的关系	50
3.3	含天然气水合物岩层的物理性质	51
参考文献		53
第4章 气体水合物的形成和分解		55
4.1	气体水合物晶体的成核作用	56
4.1.1	气体水合物晶体成核的必要条件	56
4.1.2	溶液中晶体的成核理论	58
4.1.3	气体水合物的成核假说	60
4.1.4	晶体成核的时间因素和成核的随机性	65
4.1.5	晶体成核作用小结	66
4.2	气体水合物晶体的生长	67
4.2.1	晶体生长的理论	67
4.2.2	气体水合物晶体生长的过程	68
4.2.3	气体水合物晶体生长的速率	73
4.2.4	水合物晶体生长小结	74
4.3	气体水合物的分解	75



4.3.1 气体水合物的分解热	75
4.3.2 气体水合物分解的过程	77
4.3.3 气体水合物分解过程中的自保存现象	78
参考文献	79
第5章 天然气水合物的相平衡热力学	81
5.1 天然气水合物的相平衡图	81
5.1.1 吉布斯相率	82
5.1.2 天然气水合物的相平衡图的特点	82
5.2 天然气水合物相平衡的统计热力学研究	90
5.2.1 水的巨正则配分函数	92
5.2.2 水在水合物中的化学势	94
5.2.3 统计热力学模型的一些应用举例	98
5.2.4 统计热力学模型用于研究甲烷 + 乙烷 + 丙烷 - 水体系	100
参考文献	108
第6章 气体水合物的鉴定测试技术	109
6.1 气体水合物的物相和结构鉴定的技术和方法	109
6.1.1 核磁共振波谱 (NMR)	109
6.1.2 红外光谱	111
6.1.3 拉曼光谱	112
6.1.4 X射线多晶衍射分析	117
6.2 气体水合物的物理及热学性质的测试	122
6.2.1 某些力学性质的测定	122
6.2.2 热学性质的测试技术	123
6.3 气体水合物的热力学性质及参数的测试和实验技术	125
6.3.1 测定和研究气体水合物热力学性质的实验设备	126
6.3.2 实验测定的某些气体水合物的相平衡热力学参数	129
参考文献	131



第二篇 天然气水合物矿床和资源

第7章 天然气水合物概述	135
7.1 天然气水合物的发现和研究简史	135
7.2 天然气水合物对工业和社会的重要性	137
7.3 天然气水合物的形成和分布	138
7.4 天然气水合物资源的类型	142
7.4.1 天然气水合物资源的分类	143
7.4.2 天然气水合物矿床的分级	145
7.5 天然气水合物矿床（资源级的天然气水合物）	146
7.6 天然气水合物开采的技术方法和策略	148
7.6.1 天然气水合物开采的技术和方法	148
7.6.2 天然气水合物开采的策略	150
7.7 未来20年天然气水合物的勘探、开采活动的展望	151
参考文献	153
第8章 天然气水合物在全球的分布及资源量	155
8.1 天然气水合物的生成环境	155
8.2 天然气水合物在全球的分布	156
8.3 天然气水合物巨大的资源	168
参考文献	170
第9章 海洋中的天然气水合物	175
9.1 海洋型天然气水合物的一般特点	175
9.2 海洋型天然气水合物的赋存和分布	175
9.2.1 海洋型天然气水合物稳定带（GHSZ）	176
9.2.2 海洋型天然气水合物赋存带（GHOZ）	179
9.2.3 海洋型天然气水合物的分布	180
9.3 海洋型天然气水合物的类型和资源量	181
9.3.1 成因分类	181
9.3.2 资源类型	182



9.3.3 海洋型天然气水合物储层的结构类型	183
9.3.4 海洋型天然气水合物的资源量	183
9.4 海洋型天然气水合物的开采	184
参考文献	186
 第 10 章 大陆上的天然气水合物	188
10.1 大陆型天然气水合物的发现史	188
10.2 大陆冻土带天然气水合物的赋存特征	189
10.2.1 冻土带与天然气水合物	189
10.2.2 冻土带天然气水合物赋存的地质特征	192
10.3 大陆型天然气水合物的分布和资源量	193
10.4 大陆冻土带天然气水合物的开采	195
10.4.1 天然气水合物矿藏开采的技术和方法	195
10.4.2 大陆型天然气水合物矿藏的开采试验 (以 Mallik 为例)	198
10.4.3 大陆型天然气水合物开采的前景	204
10.5 大陆冻土带天然气水合物的成因	205
10.6 大陆型天然气水合物开采的环境问题	209
参考文献	211
 第 11 章 天然气水合物的成因	213
11.1 下生物圈: 甲烷的主要发源地	214
11.2 甲烷的生成: 细菌成烷作用	217
11.3 天然气水合物的生成机制	220
11.3.1 天然气水合物生成的条件	220
11.3.2 海洋型天然气水合物的形成机制	224
11.3.3 天然气水合物堆积和天然气水合物矿床的形成	229
参考文献	231
 第 12 章 天然气水合物开采的技术方法	233
12.1 天然气水合物开采的意义和风险	233
12.1.1 天然气水合物是一种储量巨大的未来能源	233
12.1.2 天然气水合物开发与开采可能的风险	234



12.2 天然气水合物的开采技术和方法	235
12.2.1 天然气水合物矿藏开采的原理和基本方法	235
12.2.2 降压开采法	236
12.2.3 热激开采法	239
12.2.4 试剂注入开采法	241
12.2.5 天然气水合物开采的一些新方法	241
12.3 天然气水合物矿床的试验开采	246
12.3.1 大陆冻土带天然气水合物的试验开采	246
12.3.2 海底天然气水合物的试验开采	249
12.4 天然气水合物的开采与地质灾害预防 and 环境保护	252
12.4.1 天然气水合物的开采可能带来的潜在风险	253
12.4.2 天然气水合物开采风险的规避 and 环境保护	254
参考文献	256

第三篇 天然气水合物矿床各论

第13章 墨西哥湾的天然气水合物	261
13.1 墨西哥湾盆地地质构造背景	263
13.2 墨西哥湾天然气水合物的分布及赋存特征	264
13.3 重点靶区的天然气水合物矿藏	266
13.3.1 格林峡谷区 (Green Canyon)	266
13.3.2 沃克海脊区 (Walker Ridge)	268
13.3.3 阿拉米诺斯峡谷区 (Alaminos Canyon)	271
13.4 墨西哥湾天然气水合物的特点	272
13.5 今后工作的展望	274
参考文献	274
第14章 喀斯喀特陆缘的天然气水合物	276
14.1 北喀斯喀特的天然气水合物	277
14.1.1 BSR 及天然气水合物的分布	278
14.1.2 含天然气水合物地层的垂直剖面	280



14.1.3 地球物理方法测算岩层中天然气水合物的含量	281
14.1.4 钻井和测井资料	283
14.1.5 北喀斯喀特天然气水合物储量的估算	285
14.2 喀斯喀特“水合物脊”的天然气水合物	285
14.2.1 “水合物脊”的地质构造	285
14.2.2 “水合物脊”天然气水合物的特征	287
14.2.3 岩层天然气水合物的含量	289
14.2.4 “水合物脊”天然气水合物的形成机制	291
参考文献	293
第 15 章 印度洋北部的天然气水合物	294
15.1 印度在天然气水合物方面的调查和开发研究现状	294
15.2 印度洋北部的天然气水合物	297
15.2.1 地质构造背景	297
15.2.2 印度近海的天然气水合物	298
15.2.3 莫克兰陆缘的天然气水合物	308
参考文献	309
第 16 章 日本近海的水合物	311
16.1 日本天然气水合物勘查与开发研究	311
16.2 日本近海的天然气水合物	312
16.2.1 日本近海天然气水合物赋存区的地质背景	312
16.2.2 日本近海天然气水合物的分布	315
16.2.3 东南海海槽的天然气水合物	316
16.3 东南海海槽天然气水合物的试验开采	321
16.3.1 试验开采前的准备	321
16.3.2 试验开采的实施	325
16.4 试验开采结果	326
参考文献	326
第 17 章 阿拉斯加北坡的天然气水合物	328
17.1 地质地理背景	329



17.2 天然气水合物赋存情况	330
17.2.1 阿拉斯加北坡天然气水合物的资源量	330
17.2.2 “艾林”和“塔恩”两大天然气水合物赋存区	332
17.3 艾尔伯特山 (Mt. Elbert) 天然气水合物的科学试验钻	335
17.4 结语	338
参考文献	338
第18章 麦索亚哈的天然气水合物	339
18.1 西伯利亚的天然气水合物	339
18.2 麦索亚哈的天然气水合物	341
18.2.1 麦索亚哈天然气水合物的发现史	341
18.2.2 麦索亚哈天然气水合物矿田的地质构造	342
18.2.3 麦索亚哈天然气水合物储层的特征	343
18.2.4 麦索亚哈天然气水合物的开采史	346
18.2.5 麦索亚哈天然气水合物的再开采和研究	348
18.3 麦索亚哈天然气水合物发现和开采的意义	351
参考文献	351
第19章 南海北坡的天然气水合物	353
19.1 中国天然气水合物研究的进展	353
19.2 南海北坡的地质构造	354
19.3 南海北坡天然气水合物的分布和成藏特征	355
19.3.1 BSR 的分布	355
19.3.2 水合物烃源和输送体系的特征	358
19.3.3 神狐探区的天然气水合物	361
19.4 南海北坡天然气水合物的特性与前景	371
参考文献	373

第一章 气体水合物的发现和研究的简史

第一篇

气体水合物的物理化学基础